

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-094491

(43)Date of publication of application : 04.06.1983

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 1/22

(21)Application number : 56-193458

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 01.12.1981

(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO
WATANABE YOSHINOBU

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled sheet which enables to record an image thereon with high density, clear tone and excellent resolution, by a method wherein a coating layer containing synthetic silica, a water base adhesive and a weak acid salt or oxide of a bivalent metal is provided on a surface of a base.

CONSTITUTION: A coating liquid containing a synthetic silica, a water base adhesive (e.g., polyvinyl alcohol) and 0.1W30pts.wt., preferably 5W25pts.wt. (per 100pts.wt. of synthetic silica) of a weak acid salt or oxide of a bivalent metal (e.g., calcium silicate) is coated on the surface of a base by an air knife coater or the like, and is dried to obtain the desired sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—94491

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月4日

B 41 M 5/00

6906—2H

D 21 H 1/22

7921—4L

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ インクジェット記録用シート

⑯ 発明者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑰ 特 願 昭56—193458

⑱ 出 願 昭56(1981)12月1日

⑲ 発明者 宮本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4
番2号

㉑ 代理人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録用シート

2. 特許請求の範囲

支持体表面に合成シリカ及び水性接着剤を含有する被覆層を設けてなる記録用シートに於いて、該被覆層中に、二価金属の有機塩あるいは酸化物から選ばれた少なくとも1つを含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用シートに関するものであり、特に画像濃度が高く、画像の色調が鮮明で、かつ解像度が良好な、多色記録に適したインクジェット記録用シートに関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高濃、低騒音、多色化が容易、記録パターンへの融通性が高い及び画像、定着が不要である等の特徴として、文字を含むカラー図形情報のヘッドコピー装置をはじめ、種々の用途に於いて急速に普及

している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して鮮色なく、作成部数が少ない場合には通常の製版方式によるより安価なことから、インクジェット記録方式を早なる記録用途にとどめず、多色印刷やカラー写真の分野にまで応用する試みが為されている。

一般の印刷に使用される上質紙やコート紙はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録終了後もインクが長時間表面に残り、装置の一部に付いたり、取扱い者が付いたり、運搬に排出されたシートが重なりたりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れる。又、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されないまま溢出し、或は流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録用シートとしては、濃度の高い、鮮明な画像が得られ、しかも、インクの吸収が早くインクの流れ出しなどが起らないこと、加えて、該記録用シート面上でのインク

ドットの横方向への拡散を抑制し解像度を上げることが同時に要求される。これらを解決するために、本発明者らは、合成シリカ層を表面に設けることにより解像度、色彩性、色濃度、吸収性等を改良する方法を提供して来た。しかし合成シリカは本来比表面積が大きく、これを増殖させるためには増殖剤が多量必要であり、増殖剤比率を大きくすると上配合成シリカの特性を低下させ更に塗層面のひび割れを生じ、好ましくない。そこで本発明者らはすでに所望の解像度、吸収能力を持つ合成シリカ塗層を設けるために、同一面に同じ塗層を2回以上に分けて塗布する方法を提案(特願昭55-184682)したが、この方法は製造工程を複雑にし、コストを高くする。つまり増殖剤比率を高くして、インタジェット適性を多少犠牲にするか、生産性を多少犠牲にして2回塗りなどの工夫をしているのが現状である。

更に、インタジェット記録法では、染料として直接染料、塩基性染料、酸性染料等の水溶性

染料を水及び親水性溶媒に溶かししたインクが使われることが多く、又黒インク等は二種以上の染料の混合で色相を整えていることが多い。

一般にこれら染料は日光照射や室内放置によって徐々に変色する傾向にある。特にシリカの如き表面活性の高い物質と染料が共存する場合はシリカによる空気中の酸化物等の吸着によって、染料の変色色が増進される場合もある。

ここに本発明者らは、解像性、吸収能力、色彩性等の面で能力の高い合成シリカを主原料とした塗層の塗布力改良及び染料の変色色を抑制したインタジェット記録用シートを得るために、混合する顔料や金属の塩類について検討した結果、インタジェット適性を保ったまま、あるいは更に改良して、少ない増殖剤量で充分な塗布力を持ち、染料の変色色の少ない塗層を得ることに成功し、高品質のインタジェット記録用シートの製造を可能にした。

即ち、支持体表面に合成シリカ及び水性増殖剤を含有する被覆層を設けてなる記録用シート

に於いて、該被覆層中に、二価金属の弱酸塩あるいは酸化物から選ばれた少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とするインタジェット記録用シートの提供である。

本発明に用いられる二価金属の弱酸塩とは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドニウム、水銀、鉄、コバルト、ニッケル等の炭酸塩、ケイ酸塩、及びシュウ酸塩等であるが、化学構造上これらの弱酸塩構造を主体とするものをも包含する。特に、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムが本発明のためには望ましい。

これらの物質の添加量は、合成シリカ100部に対して、二価金属塩を0.1部~30部、特に好ましくは5部~25部であり、合成シリカを水に分散すると同時に混合しても、別々に分散して調製時に規定量配合してもよい。

本発明で使用する合成シリカとは、四酸化ケイ素の熱分解、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化

炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解イオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させた生成条件をかえることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を出発物質として80℃~120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキュラーシープ等、ケイ酸を主体とする合成ケイ素化合物である。

水性増殖剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、グヤストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸

樹脂、通 のステレン-ブタジエン共重合体、
メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体
の共役ジエン系重合体ラタックス、アクリル酸
エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は
共重合体等のアクリル系重合体ラタックス、
エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合
体ラタックス、或はこれらの各種重合体のカル
ボキシ基等の官能基含有単量体による官能基
活性重合体ラタックス、メラミン樹脂等の熱硬
化合成樹脂系接着剤等が用いられる。

これらの接着剤は加工原料を主体とする無機
原料100部に対して2部〜30部、好ましく
は5部〜20部添加される。

更に必要ならば原料分散剤、増粘剤、流動改
性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤等を適
宜配合することは特性を損なわない限り何ら差
し支えない。

本発明の塗工機としては、一般に原料塗被紙
の製造に用いられているブレードコーター、エ
アーナイフコーター、ロールコーター、ブラッ

シュコーター、カーテンコーター、チャンブレ
ックスコーター、バーコーター、グラビアコー
ター等いずれも適用出来る。

塗布後の乾燥は通常の乾燥方法、例えばガス
ヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、
熱風加熱等の各種方式で、乾燥して、塗布シー
トを作る。

塗層は1回に必要な量を設けてもよいし、又2
回以上の重ね塗りによって必要量とすることも
可能である。

支持体としては、通常のサイジングを施した
紙や、無サイズ紙、さらには熱可塑性合成樹脂
フィルム等が使用でき、その材質に特に制限は
ないが、熱可塑性合成樹脂フィルムとしては、
通常ポリエステル、ポリステレン、ポリ塩化ビ
ニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロ
ース等が用いられる。支持体に塗被層を設けた
だけのシートは、平滑性、解像度に劣り、イン
クジェットによる多色記録後の画像が今一つ見
栄えがしない。したがって、前述のように塗布、

乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカ
レンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通
して表面の平滑性を与えることによりインクジ
ェット画像の仕上りをよくすることが可能であ
る。スーパーカレンダー装置は比較的高ニップ
圧力の200w/cm前後の圧力でスチール仕上ロ
ールの温度70℃前後で使用される。グロスカレ
ンダーにより紙面を仕上げる方法は紙面に一時
的な可塑状態を起させる温度条件下で研削仕上
げドラムに塗被層を押し付けて仕上げるもので
あり、グロスカレンダーの条件はスーパーカレ
ンダーに比較して一般に低く90w/cm前後であ
り、温度条件は150℃前後と高い条件で使用さ
れる。この為、スーパーカレンダー加工は塗
被層を圧縮しかつ緊密にするためインクジェ
ット適性の要素の一つであるインク吸収性を若干
低下させる。これに対して、グロスカレンダー
加工は表面中に可塑性の一時的状態を起させて、
これにより蒸気を過度に圧縮することなく、高
度の仕上がりが見られるため、より高の塗被

層が得られ、この高さ高さがインクの吸収性を
より与えるため本発明の目的のためには望まし
い。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこ
れらの例に限定されるものではない。尚実施例
に於いて示す部及びμは重量部及び重量百分を意
味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

(1) インク吸収速度

インクジェット用水性インクのインク滴
0.0006mlを表面に付着させた瞬間から全部
が吸収されるまでの時間を顕微鏡下で測定し
た。(秒)

(2) 色彩性及び保存性

シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの
4色の水性インクをインクジェット装置で印
字したもの及びそれを1ヶ月室内放置したも
のについて、その色の濃度をサクラダシメ
ンターPDA45で測定した。

(3) 塗層強度

巾15mmの粘着テープを一定圧力で塗層面に圧着し、180°方向に剥離するときの抵抗力を測定して接着強度とした。(g/15mm)

(200g/15mm以上の接着強度が望ましい)

(4) 解像度

インクジェット用水性インクの直径100 μ mのインク滴を表面に付着させ、吸収された後でインク滴の印した面積を測定して直径を算出した(μ m)。直径が小さい程解像度が良好である。

実施例1～6

遮水度370mmのLBKP90部、遮水度410mmのNBKP10部 からなるペルブスラリ-にタルタ7部、ケン化ロジン0.6部、硫酸バンド2.2部を添加して坪量63g/㎡の原紙を長網抄紙機で抄紙した。抄紙時にサイプレスで酸化澱粉を固型分2g/㎡付着させ塗工用原紙とした。

合成シリカとして多木化学製ビタミール#1500を100部、水性接着剤としてポリビニルアルコール(タラレ製PVA117)を13部添加して、

表1に示した各種金属の耐酸塩を10部配合して、固形分20%の塗布液とした。

前述の原紙に塗布液を固型分で片面15g/㎡となるようにエアナイフコーターで塗布、乾燥し、スーパーカレンダーを通して平滑にして実施例1～6の記録用紙を得た。

比較例1～3

各種金属の耐酸塩の代りに硫酸塩を使用した他は実施例1～6と全く同様にして比較例1～3を得た。

実施例1～6、比較例1～3の記録用紙についてインクジェット通性を測定した結果を表1に示す。

実施例による測定値はインクジェット通性を損なわず、あるいは改良して、更に接着強度及び保存性が改良されていることがわかる。

表 1

金 属 種 類	項 目	インク吸収 速 度 (秒)	接着強度 (g/15mm)	解 像 度 (μ m)	色 鮮 明 度 及 び 保 存 性			
					イエロー		ブラック	
					1日後	1ヶ月後	1日後	1ヶ月後
実施例1	クイックカルシウム	0.5	230	210	1.05	0.95	1.35	1.25
2	クイックカルシウム	0.5	230	205	1.02	0.98	1.38	1.30
3	炭酸カルシウム	0.5	260	204	1.12	1.00	1.40	1.31
4	炭 酸 重 鈣	0.5	240	208	1.18	1.02	1.41	1.33
5	酸化マグネシウム	0.5	230	213	1.09	0.97	1.39	1.29
6	水酸化マグネシウム	0.5	280	208	1.06	0.96	1.33	1.28
比較例1	炭酸カルシウム	0.5	40	210	1.04	0.75	1.33	0.89
2	炭酸マグネシウム	0.5	60	211	1.10	0.80	1.35	0.92
3	炭 酸 重 鈣	0.5	60	204	1.12	0.81	1.40	0.92

実施例7～

合成シリカとしてサイロイド#72(富士デヴィソン化学社製)を100部、水性接着剤として酸化澱粉(日本食品化工社製MB3800)を18部、更に炭酸カルシウム(三共粉砕社製エスカロン#200)を表2に示した如く0.1部～30部配


合し固形分22%の塗布液とした。

実施例1～6で用いたと同じ原紙に上記塗布液を固型分で片面13g/㎡になるようにエアナイフコーターで塗布、乾燥し、130℃でクロスカレンダーを通して表面を平滑にし、実施例7～14の記録用紙を得た。

比較として炭酸カルシウム無添加(比較例4)及び炭酸カルシウム40部添加(比較例5)を実施例7～14と全く同様にして記録用紙とした。

実施例7～14、比較例4,5の記録用紙について、インクジェット通性を測定した結果を表2に示す。実施例による測定値は、インクジェット通性を損なわず、接着強度及び保存性が改良されている。

表 2

 α	α (度)	$\sin \alpha$ (秒)	$\cos \alpha$ (秒/1000)	$\tan \alpha$ (mm)	色 移 位 及 び 露 光 性			
					マゼンタ		ブルー	
					1日後	1ヶ月後	1日後	1ヶ月後
例7	0.5	0.5	140	194	1.12	0.99	1.38	1.08
8	1.0	0.5	180	198	1.10	1.01	1.34	1.11
9	1.5	0.5	210	205	1.10	1.02	1.30	1.15
10	1.8	0.5	230	203	1.11	1.04	1.31	1.20
11	1.9	0.5	270	210	1.08	1.01	1.33	1.20
12	2.0	0.5	280	220	1.10	1.02	1.27	1.20
13	2.5	0.5	320	240	1.09	1.03	1.29	1.21
14	3.0	0.5	330	280	1.07	1.00	1.28	1.20
比較例4	-	0.5	40	198	1.12	0.99	1.38	0.90
5	4.0	0.5	330	320	1.02	1.00	1.22	1.15